



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 43 26 502 C 2

⑤① Int. Cl. 6:  
C 03 C 17/25  
C 03 C 17/00  
B 08 B 17/00  
B 60 J 1/00

②① Aktenzeichen: P 43 26 502.2-45  
②② Anmeldetag: 6. 8. 93  
④③ Offenlegungstag: 10. 3. 94  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 7. 11. 96

DE 43 26 502 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
06.08.92 JP 4-210082

⑦③ Patentinhaber:  
Mitsubishi Jidosha Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Kern, R., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 80886 München

⑦② Erfinder:

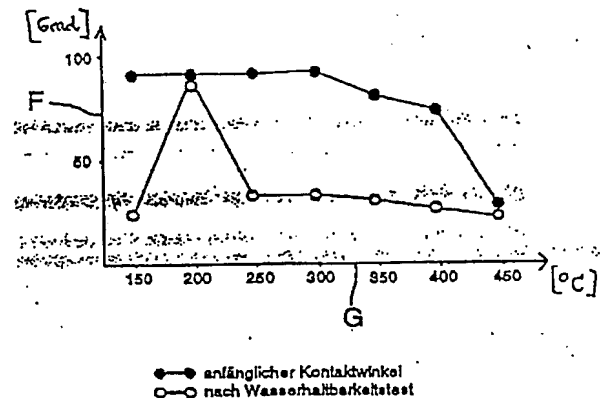
Terada, Sadahiro, Toyota, Aichi, JP; Tanaka,  
Masashi, Takatsuki, Osaka, JP; Ito, Shigeru, Nagoya,  
Aichi, JP; Taniguchi, Yoichi, Okazaki, Aichi, JP;  
Hata, Kazuo, Himeji, Hyogo, JP; Motoyama, Atsushi,  
Himeji, Hyogo, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 42 18 657 A1  
DE 41 18 184 A1  
DE 39 13 485 A1

⑥④ Verfahren zur Herstellung eines wasserabstoßenden Fensterglases sowie seine Verwendung

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung eines wasserabstoßenden Fen-  
sterglases, bei dem  
— ein Glassubstrat in eine Mischung getaucht wird, die  
— ein Zirkoniumdioxid-Sol und  
— 0,2 bis 0,5 Gew.-% N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl]-N-n-  
Propylperfluorooctylsulfonamid enthält,  
— das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 50  
mm/min aus der Mischung herausgezogen wird und  
— das beschichtete Substrat auf eine Temperatur von 200  
bis 400°C erhitzt wird, um eine keramische Beschichtung zu  
erzielen.



DE 43 26 502 C 2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung einer Beschichtung auf einer Glasscheibe, wie einem Sonnendach oder einer Fensterscheibe für Kraftfahrzeuge, um wasserabstoßende Eigenschaften zu erhalten.

Aus der japanischen Patentgazette Nr. Hei 4-124047 ist eine Technik bekannt, die bisher zur Beschichtung einer Glasscheibe mit einem wasserabstoßenden Mittel verwendet wird. Bei dieser Technik wird zuerst die Oberfläche des Glases mit einem Hilfsstoff beschichtet, welcher als Produkt der Hydrolyse und Polykondensation eines Metalloxids in der Gegenwart von Wasser, Alkohol und einem Katalysator erhalten wird. Dann wird das beschichtete Glas erhitzt, um eine Deckschicht zu bilden, die Metalloxid enthält. Anschließend wird die Oberfläche der Deckschicht, die Metalloxid enthält, mit Flußsäure oder durch Plasmaätzen behandelt, um eine feine Unebenheit auf der Oberfläche zu bilden, welche schließlich mit einem fluorinierten, siliziumhaltigen, wasserabstoßenden Mittel beschichtet wird, welches eine Polyfluoralkylgruppe (im folgenden kurz als RF-Gruppe bezeichnet) enthält. Aufgrund dieses Behandlungsprozesses zur Erreichung wasserabstoßender Eigenschaften kann die Eluierung von alkalischen Komponenten aus dem Glas verhindert werden.

Jedoch hat der oben beschriebene Stand der Technik den Nachteil, daß eine schlechte Verfahrenseffizienz gegeben ist, da unbedingt wenigstens zwei Beschichtungsschritte notwendig sind. Der erste Verfahrensschritt dient der Beschichtung mit dem Metalloxid als Hilfsmittel auf der Oberfläche des Glases, und der zweite Verfahrensschritt dient dem Beschichten mit einem wasserabstoßenden Mittel über der Metalloxidschicht, um die wasserabstoßenden Eigenschaften zu erreichen.

Zudem zeigt die obere Schicht des Glases, welche das fluorhaltige Mittel enthält, einen stärkeren Effekt bei Sonneneinstrahlung, da das fluorhaltige Mittel in der Schicht thermische Energie vom Sonnenlicht aufnimmt und dann nach außen dispergiert. Aus diesem Grund kann die Schicht keine ausreichende Widerstandskraft gegen Wetteinflüsse und Haltbarkeit aufweisen, was einen weiteren Nachteil des oben beschriebenen Standes der Technik darstellt.

Als Stand der Technik, beschrieben in der japanischen Patentgazette Nr. Sho 58-122979, ist eine Technik bekannt, die das vorgenannte Problem lösen kann. Bei dieser Technik zur Beschichtung der Oberfläche von Glas wird eine Mischung bestehend aus zwei verschiedenen Mitteln verwendet. Bei dieser Technik wird entweder ein alkoxidsilanhaltiges Mittel oder ein halogeniertes silanhaltiges Mittel mit einer RF-Gruppe gemischt, die Silan enthält, welche durch eine Reaktion eines RF-Gruppen enthaltenden Mittels mit Silan synthetisiert wird. Das resultierende Gemisch wird auf das Glas aufgebracht und erhitzt, um die Bindung zwischen dem aufgetragenen Gemisch und der kontaktierten Oberfläche zu stärken, um sowohl die Adhäsion als auch die wasserabstoßende Eigenschaft des Glases zu verbessern.

Im oben genannten Stand der Technik wird die auf Silizium basierende Verbindung, welche Silan enthält, als Komponente der Beschichtung verwendet. Da die Härte der Beschichtung mit der auf Silizium basierenden Verbindung generell niedrig ist, hat die Schicht den Nachteil, daß sie leicht durch den wiederholten Einsatz von Scheibenwischern oder dergleichen abgerieben wird, wenn eine auf Silizium basierende Verbindung zur Bildung einer Beschichtung auf der Oberfläche einer Fensterscheibe für ein Kraftfahrzeug verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung soll die genannten Probleme vermeiden und betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabstoßenden Fensterglases, bei dem ein Glassubstrat in eine Mischung getaucht wird, die ein Zirkoniumdioxid-Sol und 0,2 bis 0,5 Gew.-% N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl]-N-n-Propylperfluorooctylsulfonamid enthält, das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 50 mm/min aus der Mischung herausgezogen wird und das beschichtete Substrat auf eine Temperatur von 200 bis 400°C erhitzt wird, um eine keramische Beschichtung zu erzielen.

Bei der vorliegenden Erfindung wird die Beschichtung auf dem Glas durch Aufbringen eines Sol-Gemisches gebildet, welches durch Mischen des Zirkoniumdioxid-Sols mit seiner exzellenten Adhäsion zur Glasoberfläche und der fluorhaltigen Verbindung mit seiner wasserabstoßenden Eigenschaft hergestellt wird, so daß die fluorhaltige Verbindung in das Innere der keramischen Beschichtung eindringt und dort fixiert wird. Da die fluorhaltige Verbindung auch dann in der Beschichtung bleibt, wenn die Oberfläche der Beschichtung abgerieben oder abgetragen wird, bleiben die wasser- und ölstoßenden Eigenschaften in gutem Maße für eine lange Zeit erhalten. Zusätzlich wird durch die vorliegende Erfindung der Zeit- und Arbeitsaufwand verringert als auch die Verfahrenseffizienz verbessert, da das Verfahren zur Beschichtung der Glasoberfläche in einem Verfahrensschritt durchgeführt werden kann.

Bevorzugt wird bei dem Verfahren ein wäßriges Zirkoniumdioxid-Sol in einem organischen Lösungsmittel dispergiert. Es ist ebenfalls bevorzugt, bei dem Verfahren die Mischung aus dem Zirkoniumdioxid-Sol und der fluorhaltigen Verbindung vor dem Beschichtungsschritt einem Alterungsschritt von 1 h bis 50 h zu unterwerfen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße wasserabstoßende Fensterglas als Fensterscheibe, Sonnendach oder Türspiegel für Kraftfahrzeuge oder als Lampe verwendet.

Die Fig. 1 bis 4 zeigen Beispiele der vorliegenden Erfindung.

Fig. 1 zeigt ein Diagramm des Mattierungswertes in Abhängigkeit von der Konzentration der fluorhaltigen Verbindung zur Erläuterung der Relation zwischen den Konzentrationen der fluorhaltigen Verbindung und des Mattierungswertes.

Fig. 2 zeigt ein Diagramm der wasserabstoßenden Wirkung und des Transmissionsfaktors in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit zur Erläuterung der Relationen zwischen der Ziehgeschwindigkeit des Glases und der wasserabstoßenden Wirkung sowie zwischen der Ziehgeschwindigkeit des Glases und dem Transmissionsfaktor.

Fig. 3 zeigt ein Diagramm der wasserabstoßenden Wirkung (anhand des Kontaktwinkels) und der Widerstandsfähigkeit gegen Wasser in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur zur Erläuterung der Relationen

zwischen der Erhitzungstemperatur und der wasserabstoßenden Wirkung sowie zwischen der Erhitzungstemperatur und der Wasserwiderstandsfähigkeit.

Fig. 4 zeigt ein Diagramm der Abschirmrate in Abhängigkeit von der Wellenlänge zur Erläuterung des prozentualen Abschirmanteils von Zirkoniumdioxid gegen ultraviolette Strahlen.

In der vorliegenden Erfindung ist "keramisches Sol" definiert als eine Dispersion von Keramik und einem Dispergier(Hilfs)-Mittel, worin feine Keramikpartikel dispergiert sind, die die Bildung einer Beschichtung aus der Keramik durch Erhitzen nach dem Aufbringen ermöglicht. Hierbei wird das Sol bevorzugt, welches die Bildung einer Beschichtung mit möglichst kleiner Verringerung der Transparenz des Glases gestattet.

Als konkretes Beispiel für das keramische Sol kann Zirkoniumdioxid-Sol (was Zirkoniumoxid-haltiges Sol umfaßt), welches ein Metalloxid in Sol ist, genannt werden. Unter diesen wird insbesondere Zirkoniumdioxid-Sol, dispergiert in einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt, da die transparente und kristalline Beschichtung unter Verwendung eines solchen Sols in Mischung mit der fluorhaltigen Verbindung gebildet werden kann. Dieses Sol wird durch Ersetzen von Wasser des Zirkoniumdioxid-Sols dispergiert in Wasser durch organisches Lösungsmittel erhalten, indem das organische Lösungsmittel zu dem Zirkoniumdioxid-Sol in Wasser zugegeben wird (vergleiche japanische Gazette für veröffentlichte Patentanmeldungen Nr. Hei 3-218928). Als organisches Lösungsmittel zur Substitution von Wasser sind beispielsweise Ketone, Carbonsäuren, Ester, Alkohole, mehrwertige Alkohole, Glykole und Lösungen mit Gruppen, wie  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  und dergleichen, in ihren Molekülen oder Mischungen von zwei oder mehreren der genannten organischen Lösungsmittel zu nennen.

In der vorliegenden Erfindung wird "Zirkoniumdioxid-Sol" definiert als eine Suspension in einem organischen Lösungsmittel, worin feine Zirkoniumdioxidpartikel dispergiert sind.

Zirkoniumdioxid, was ein Bestandteil des Zirkoniumdioxid-Sols ist, hat eine ausgezeichnete chemische Stabilität, so daß es gegenüber Säuren und Basen stabil ist. Aus diesem Grund zersetzt es sich oder schmilzt kaum und kann die Auflösung der Beschichtung, verursacht durch die Adhäsion von Säuren oder Basen, die von außen angreifen, verringern. Weiter hat es die Funktion, die Eluierung von alkalischen Komponenten aus dem Inneren des Glasmaterials zu verhindern, wodurch die Widerstandsfähigkeit der Beschichtung gegen Wettereinflüsse verbessert wird, wenn Zirkoniumdioxid als Bestandteil in der Beschichtung der Glasoberfläche verwendet wird. Des weiteren bietet die Beschichtung, gebildet mit Zirkoniumdioxid-Sol, den zusätzlichen Vorteil, daß eine bessere Abschirmung gegen ultraviolette Strahlen und auch eine größere Härte der Beschichtung im Vergleich zu Beschichtungen, bestehend aus Nichtmetalloxiden, wie Siliziumoxid, erreicht wird.

In der vorliegenden Erfindung wird "Glas" definiert als ein Glas für Kraftfahrzeuge, wie Natron-Kalk-Silikat-Glas oder dergleichen.

In der vorliegenden Erfindung wird "fluorhaltige Verbindung" als eine Verbindung definiert, die Fluoratome in Molekülen enthält. Hierbei wird bevorzugt die Verbindung ausgewählt, die eine größere wasserabstoßende Wirkung zeigt, wenn sie in einer keramischen Beschichtung enthalten ist, und eine hohe Strahlungsdurchlässigkeit aufweist.

Andererseits ist es im Hinblick auf eine für lange Zeit haltbare wasserabstoßende Wirkung wünschenswert, eine Verbindung zu benutzen, die Bindungen mit dem Zirkoniumdioxid im keramischen Sol durch Polykondensationsreaktionen eingehen kann.

Wenn das Zirkoniumdioxid-Sol, dispergiert in dem organischen Lösungsmittel, wie oben beschrieben, zur Bildung der Beschichtung verwendet wird, kann als fluorhaltige Verbindung ein nichtionisches Organofluor-Tensid (grenzflächenaktiver Stoff), ein N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl]-N-n-Propylperfluorocetyl sulfonamid genannt werden, welches Polykondensationsreaktionen mit dem Zirkoniumdioxid-Sol ausführen kann. Diese Reaktion wird erreicht, indem das Gemisch gealtert wird. Die resultierende Schicht zeigt eine gute wasserabstoßende Wirkung.

Bevorzugt beträgt der Anteil der fluorhaltigen Verbindung am Sol-Gemisch zwischen 0,2 und 0,5 Gew.-%. Aus diesem Bereich hergestelltes Sol-Gemisch stellt sowohl eine wasserabstoßende Eigenschaft als auch eine (optische) Durchlässigkeit in gutem Maße sicher.

Um die Beschichtung nach der vorliegenden Erfindung zu bilden, wird das Gemisch, bestehend aus dem keramischen Sol und der fluorhaltigen Verbindung, auf die Oberfläche des Glases aufgebracht und dann erhitzt.

In diesem Verfahren zur Bildung der Beschichtung, wie oben beschrieben, wird bevorzugt ein Sol-Gel-Prozeß angewendet. Das Mischungsverhältnis von keramischem Sol und fluorhaltiger Verbindung kann aus dem Bereich ausgewählt werden, der nicht zu den weiter unten beschriebenen Fehlern führt, da eine Steigerung des Anteils der fluorhaltigen Verbindung ein Weiß-Werden der Beschichtung hervorrufen kann. Dies führt dann zu einem Verlust der Transparenz, erzeugt eine Streuung des Kontaktwinkels und erleichtert ein Ablösen der Beschichtung vom Glas aufgrund einer ungleichmäßigen Schicht, wobei die wasserabstoßende Wirkung jedoch vergrößert wird.

Jedes Auftragsverfahren kann ohne Einschränkung eingesetzt werden, soweit mit der Methode das Sol-Gemisch in einer gleichmäßigen Schichtdicke aufgetragen werden kann, jedoch wird bevorzugt die Methode verwendet, mit der leicht eine gleichmäßige Schichtdicke gebildet werden kann. Als bevorzugtes Ausführungsbeispiel wird ein Tauchverfahren zur Bildung der Beschichtung in dem Sol-Gel-Prozeß verwendet. Bei dem Tauchverfahren kann die Schichtdicke sowohl durch eine Variation der Auftauchgeschwindigkeit (Ziehgeschwindigkeit) als auch durch Wiederholen des Tauchvorgangs variiert werden. Die Schichtdicke sollte in einem Bereich festgelegt werden, in dem das Weiß-Werden und das Ablösen der Beschichtung nicht auftreten kann, da eine Steigerung der Schichtdicke zu solchen Defekten führt. Je nach Erfordernis kann das Aufbringen des Sol-Gemisches entweder nur auf einer oder auf beiden Seiten des Glases erfolgen. Zudem kann die Schichtdicke der Beschichtung, die sowohl eine wasserabstoßende Eigenschaft als auch eine Durchlässigkeit in gutem Maße sicherstellt, durch eine Variation der Geschwindigkeit, mit der das Glas herausgezogen wird, in einem Bereich von 5 mm/min bis 50 mm/min erreicht werden.

Die Erhitzungsbedingungen können aus einem Temperaturbereich gewählt werden, in dem die keramischen Anteile stabil sind unter Berücksichtigung der thermischen Widerstandskraft der fluorhaltigen Verbindung, um eine Beschichtung mit guten Eigenschaften zu erhalten.

Wenn ein Zirkoniumdioxid-Sol zur Beschichtung verwendet wird, ist es vorteilhaft, die Erhitzungstemperatur aus einem Bereich von 200 bis 400°C zu wählen. Wenn die Temperatur niedriger ist, kann die Verschleißfestigkeit der Beschichtung sinken, und wenn die Temperatur höher als der Bereich ist, kann die wasserabstoßende Wirkung genauso abnehmen. Die Erhitzungsdauer kann richtig in Verbindung mit der Erhitzungstemperatur gewählt werden und ist grundsätzlich nicht beschränkt, jedoch wird ein Bereich von 3 bis 120 Minuten bevorzugt.

Unter Berücksichtigung der Reaktionszeit für die Polykondensationsreaktion zwischen dem Zirkoniumdioxid-Sol und der fluorhaltigen Verbindung werden diese nach Herstellung des Gemisches für die Beschichtung bevorzugt zur Alterung stengelassen. Dieses Altern wird vorzugsweise in einem Reinraum innerhalb eines Temperaturbereiches von 23 bis 26°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 45 bis 55% durchgeführt.

Nun wird das Verfahren zur Herstellung des wasserabweisenden Fensterglases mit einer wasserabstoßenden keramischen Beschichtung unter Anwendung des Sol-Gel-Prozesses, der leicht die fluorhaltige Verbindung in die Beschichtung integriert, erläutert.

Die Zubereitung des Sols für den Sol-Gel-Prozeß wird zuerst beschrieben.

Als keramisches Sol, handelsübliches Zirkoniumdioxid-Sol ( $ZrO_2$ ), zubereitet durch Herstellung von Zirkoniumdioxid, was sowohl eine transparente Keramik als auch ein Metalloxid ist, in Sol, wird als ein Hilfsmittel zur Verbesserung der Adhäsion der verschiedenen, unten beschriebenen, fluorhaltigen Verbindungen auf der Glasoberfläche verwendet. Die fluorhaltige Verbindung sollte in einem solchen Maß beigemischt werden, daß eine ausreichend hohe wasserabstoßende Wirkung erreicht wird. Das bedeutet, der Kontaktwinkel, der das Wasserabstoßungsverhalten indiziert, sollte mindestens 80° betragen. Vorzugsweise wird das Mischungsverhältnis für die fluorhaltige Verbindung auf mehr als etwa 0,2 Gew.-% festgelegt. Hinsichtlich des Verhältnisses von Wasser und organischem Lösungsmittel wird 50 Gew.-% und 47 Gew.-% bevorzugt, insbesondere wenn der Anteil von Zirkoniumdioxid in Sol 3 Gew.-% beträgt.

Den Ergebnissen von Fig. 1 ist zu entnehmen, daß jedoch der Mattierungswert (definiert als streuender Transmissionsfaktor geteilt durch den totalen Transmissionsfaktor) des Glases einen hohen Wert erreicht, wenn die Konzentration der fluorhaltigen Verbindung ansteigt, wodurch Defekte, wie Weiß-Werden, in der Beschichtung verursacht werden. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Konzentration der fluorhaltigen Verbindung in dem Gemisch unter etwa 0,5 Gew.-% zu wählen, um einen niedrigen Mattierungswert zu erhalten. Somit wird die Konzentration der fluorhaltigen Verbindung bevorzugt in einem Bereich von 0,2 bis 0,5 Gew.-% festgelegt, um sowohl die wasserabstoßende Eigenschaft als auch den Transmissionsfaktor zu erhalten. Da ausreichende Werte für die wasserabstoßende Eigenschaft und den Mattierungsfaktor im genannten Bereich erhalten werden können, ist es möglich, die Konzentration der fluorhaltigen Verbindung entsprechend dem Einsatzort und dem Gebrauch in Abhängigkeit von der Wichtigkeit entweder des Mattierungswertes oder der wasserabstoßenden Wirkung festzulegen.

Der Mattierungswert (in %) von Fig. 1 wurde mit einem Phasenmeter gemessen, der eine Lichtquelleneinheit mit einer Glühlampe als Lichtquelle und eine Lichtaufnahmeeinheit mit einer integrierten Lampe aufweist und die folgende Formel erfüllt:

Mattierungswert = streuender Transmissionsfaktor/totaler Transmissionsfaktor

streuender Transmissionsfaktor =  $T_2/T_1 \times 100$

totaler Transmissionsfaktor =  $(T_4 - T_3 \times T_2/T_1)/T_1 \times 100$

$T_1$  = Anteil der einfallenden Strahlung

$T_2$  = Anteil der gesamten transmittierten Strahlung durch die Probe

$T_3$  = Anteil der von der Meßeinrichtung gestreuten Strahlung

$T_4$  = Anteil der von der Meßeinrichtung und der Probe gestreuten Strahlung

Nach dem Mischen des Zirkoniumdioxid-Sols mit der fluorhaltigen Verbindung wird das Sol-Gemisch bevorzugt sich selbst überlassen, um zu altern bzw. zu reifen. Beim Altern führen die Moleküle der fluorhaltigen Verbindung individuell Polykondensationsreaktionen mit dem Zirkoniumdioxid-Sol aus, um sich als Gruppe mit Zirkoniumdioxid zu binden, wodurch die Streuung bzw. das Herauslösen der fluorhaltigen Verbindung aus der Beschichtung erschwert wird, sogar wenn die Beschichtung thermische Energie vom Sonnenlicht oder dergleichen aufnimmt. Die Dauer für das Altern beträgt bevorzugt zwischen 1 und 50 Stunden. Wenn die Zeitdauer kürzer als der genannte Bereich ist, resultiert eine ungenügende Adhäsion der Beschichtung auf dem Glas, so daß sich die Beschichtung leicht vom Glas ablöst. Im Gegensatz dazu hat eine längere Zeitdauer als der oben genannte Bereich zur Folge, daß einige Unebenheiten in der Beschichtung auftreten.

Als fluorhaltige Verbindung wird benutzt:

N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl]-N-n-Propylperfluoroctylsulfonamid.

Nun wird das angewendete Verfahren zur Bildung der Beschichtung nach dem Sol-Gel-Prozeß erläutert. Da Tauchen das bevorzugte angewendete Verfahren zur Beschichtung ist, wird das Beschichtungsverfahren basierend auf dem Tauchverfahren beschrieben.

Das gereinigte Glas wird in das Sol-Gemisch, zubereitet nach der oben genannten Prozedur, eingetaucht. Dann wird das Glas vertikal über die Oberfläche des Sols mit einer Geschwindigkeit zwischen 5 mm/min und 50 mm/min nach oben herausgezogen. Wenn die Geschwindigkeit weniger als 5 mm/min beträgt, wird die Beschichtung dick, wie in Fig. 2 dargestellt, und die Lichtdurchlässigkeit durch das Glas wird ungenügend.

Andererseits, wenn die Geschwindigkeit mehr als 50 mm/min beträgt, wird die Beschichtung dünn, und der Anteil der fluorhaltigen Verbindung, der in der Beschichtung enthalten ist, nimmt ab. In diesem Fall kann die Beschichtung keine ausreichende wasserabstoßende Wirkung zeigen, und in weiterer Mangel besteht darin, daß die Beschichtung uneben ist. Daher ist es notwendig, zur Bildung der Beschichtung die Geschwindigkeit, mit der das Glas nach oben gezogen wird, in einem Bereich von 5 mm/min bis 50 mm/min zu variieren, um gleichzeitig sowohl einen guten Transmissionsfaktor als auch eine wasserabstoßende Eigenschaft zu erreichen. Deshalb ist es möglich, die Dicke der Beschichtung und entsprechend der fluorhaltigen Verbindung durch angemessenes Anpassen der Dicke der Beschichtung in Abhängigkeit vom Verwendungsort und Gebrauch festzulegen.

Die wasserabstoßende Wirkung nach Fig. 2 wird bestimmt, indem der Kontaktwinkel (des Wassers) auf der Oberfläche der Beschichtung nach Bildung der wasserabstoßenden Schicht gemessen wird.

In der vorliegenden Erfindung wurde der Kontaktwinkel bestimmt durch Ausmessen von Tröpfchen von destilliertem Wasser mit einem Durchmesser von 1,5 mm auf der Oberfläche mittels eines Winkelmessers bei Raumtemperatur.

Der Transmissionsfaktor wurde wie der totale Transmissionsfaktor bei Fig. 1 bestimmt.

Nachdem das Glas herausgezogen wurde, wird das Glas erhitzt, um die Adhäsion zwischen der durch das Tauchen aufgetragenen Beschichtung und dem Glas zu stärken. Die Kristallisation des Zirkoniumdioxids in dem Gemisch erfolgt entsprechend der Erhöhung der Erhitzungstemperatur, wobei sowohl die Adhäsion zwischen der Beschichtung und dem Glas als auch die Härte der Beschichtung erhöht wird, wodurch die Haltbarkeit und die Verschleißfestigkeit der Beschichtung verbessert wird.

Bei der vorliegenden Erfindung wird die Temperatur für das Erhitzen in einem Bereich von 200 bis 400°C bevorzugt festgelegt. Wenn die Erhitzung bei einer Temperatur von etwa 200°C oder weniger durchgeführt wird, stabilisiert sich die Adhäsion zwischen der Beschichtung und dem Glas und die Härte der Beschichtung nicht. Wenn die Erhitzung bei einer Temperatur, die etwa 400°C überschreitet, durchgeführt wird, können die durch Polykondensationsreaktionen während des Alterungsprozesses entstandenen Gruppen von fluorhaltiger Verbindung in dem Sol-Gemisch freigesetzt werden und dann aufgrund der Hitze streuen (diffundieren), wodurch die Möglichkeit einer Verschlechterung sowohl der ursprünglichen wasserabstoßenden Wirkung als auch der Haltbarkeit der Beschichtung gegen Wasser auftritt (vergleiche Fig. 3). Es ist aber möglich, bei einer Erhitzungstemperatur von 200°C einen hohen Grad der ursprünglich vorhandenen wasserabstoßenden Wirkung und der Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser zu erhalten. Jedoch steigt sowohl die Adhäsion zwischen der Beschichtung und dem Glas als auch die Härte der Beschichtung entsprechend, wenn die Erhitzungstemperatur über 200°C angehoben wird, obwohl sich die Widerstandskraft gegen Wasser in einigen Fällen reduziert, wird aber die ursprüngliche wasserabweisende Eigenschaft nicht berührt.

Deshalb wird die Temperatur bevorzugt aus einem Bereich von 200°C für eine bereits beschriebene Dauer als Erhitzungsbedingung gewählt.

Bei der genannten Untersuchung wird die Haltbarkeit gegen Wasser aus den Messungen des Kontaktwinkels auf der Oberfläche des beschichteten Glases bestimmt, nachdem das Glas in einem Bad bei 40°C 336 Stunden lang gewässert und dann durch Ultraschall mit einem Detergens gereinigt wurde.

Nachfolgend wird die Bildung der Beschichtung in dem Sol-Gel-Prozeß unter Angabe entsprechender Daten erläutert.

Ein Beispiel des gemischten Sols zur Bildung der Beschichtung weist 0,2 Gew.-% der fluorhaltigen Verbindung, 3 Gew.-% von  $ZrO_2$ , 50 Gew.-% von Propylenglykoldimethyläther und 46,8 Gew.-% von Wasser auf. Indem das Gemisch zum Altern sich selbst für etwa 24 Stunden überlassen wird, kann im Hinblick auf die gewünschten Polykondensationsreaktionen die optimale Zubereitung erreicht werden. Das Glas wird durch Abschleifen der Oberfläche mit einem Glasdetergens, wie Cerdioxid, gereinigt und dann in das gealterte Sol-Gemisch gegeben. Durch Herausziehen des Glases in vertikaler Richtung über die Oberfläche des Sol-Gemisches mit einer Geschwindigkeit von 12 mm/min kann auf dem Glas eine Beschichtung mit einer Dicke von 0,04 µm aufgebracht werden. Die Beschichtung dieser Dicke ergibt den hohen Wert des Lichttransmissionsfaktors von etwa 80%. Nach dem Aufbringen des Sol-Gemisches auf das Glas wird die Beschichtung auf 200°C 2 Stunden lang erhitzt, sie erhält dann eine ausreichende wasserabstoßende Eigenschaft, indem ein Kontaktwinkel in einem Bereich von 80 bis 110° erhalten wird. Das genannte Vorgehen ergab die gleichen Ergebnisse in dem Standardtest für Frontscheiben für Kraftfahrzeuge (JIS R3212, Provision 3.7). Dessen Ergebnisse indizieren eine ausgezeichnete Widerstandskraft der Beschichtung gegen Wasser.

Die Bildung einer Beschichtung mit ausgezeichneten wasser- und ölabweisenden Eigenschaften und Widerstandsfähigkeit gegen Wettereinflüsse kann durch das angewendete Sol-Gel-Verfahren verwirklicht werden.

Da die Beschichtung nach der vorliegenden Erfindung auf Zirkoniumdioxid basiert, das gegenüber Säuren und Basen chemisch stabil ist, ist es möglich, die potentielle Verschlechterung der wasserabweisenden Wirkung aufgrund einer Eluierung der Bestandteile aus der Beschichtung, verursacht durch sauren Regen, wenn der Regen auf die Fensterscheibe mit einer wasserabweisenden Beschichtung trifft, zu verhindern. Zudem hat Zirkoniumdioxid eine höhere Härte als Silan und Siliziumoxid, die bisher für Beschichtungen benutzt wurden. Deshalb hat die zirkoniumdioxidenthaltende Beschichtung den Vorteil, daß weniger Abrieb der Beschichtung, verursacht durch sich wiederholende Bewegungen von Scheibenwischern, und ein erhöhter Widerstand gegen Defekte, verursacht durch Sand, erreicht wird. Insbesondere absorbiert zirkoniumdioxidbeschichtetes Glas 60% des ultravioletten Lichtes von 320 nm Wellenlänge, wohingegen silanverbindungsbeschichtetes Glas nahezu 100% des ultravioletten Lichtes von 320 nm Wellenlänge durchläßt, ähnlich unbeschichtetem Glas.

Das wasserabstoßende Fensterglas gemäß den oben beschriebenen Beispielen kann für Fensterscheiben bei Kraftfahrzeugen verwendet werden und ist natürlich für einen anderen Einsatz, wie als Türspiegel, Sonnendächer oder Lampen, bei Kraftfahrzeugen geeignet und weist eine gute wasserabstoßende Eigenschaft auf.

Die vorliegende Erfindung nimmt die Priorität der japanischen Patentanmeldung Nr. Hei 4-210082, angemeldet am 6. August 1992, in Anspruch, auf deren Inhalt hiermit verwiesen wird.

Nun wird die Erfindung gemäß den Beispielen im Detail beschrieben.

Mit Zirkoniumdioxid-Sol wurde eine der unten beschriebenen, fluorhaltigen Verbindungen zur Zubereitung einer Mischung gemischt, die 0,2 Gew.-% der fluorhaltigen Verbindung, 3 Gew.-% von  $ZrO_2$ , 50 Gew.-% von Propylenglykoldimethyläther und 46,8 Gew.-% von Wasser enthält. Die resultierende Mischung wurde zum Altern in einem Reinraum bei einer Temperatur von 25°C und relativer Luftfeuchtigkeit von 50% für 24 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde die Mischung durch ein Tauchverfahren auf beiden Seiten des Glases aufgebracht und anschließend das beschichtete Glas erhitzt. Das Aufbringen der Mischung auf das Glas wurde dadurch erreicht, daß das eingetauchte Glas vertikal nach oben über die Oberfläche der Mischung mit einer Geschwindigkeit gemäß der unten gezeigten Tabelle 1 herausgezogen wurde, was zur keramischen Beschichtung führte.

Als fluorhaltige Verbindung wird verwendet:

N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl]-N-n-Propylperfluorooctyl-Sulfonamid (hergestellt durch Mitsubishi Material Co. Ltd.: MF-160).

Die Messungen der wasserabstoßenden Wirkung, die durch Messen des Kontaktwinkels zu destilliertem Wasser erhalten werden können, und des Transmissionsfaktors für das beschichtete Glas zeigten einen Kontaktwinkel von 85 bis 110° und einen Transmissionsfaktor von 80 bis 85%. Gleiche Werte nach Durchführung des Standardtests für Frontscheiben bei Kraftfahrzeugen (JIS R3212, Provision 3.7) wurden erhalten, was die ausgezeichnete Haltbarkeit des beschichteten Glases zeigt. Das Glas ohne Beschichtung wurde zum Vergleich auch geprüft, wobei sich ein Kontaktwinkel von etwa 20° und ein Transmissionsfaktor von etwa 87% zeigte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Probe	Fluorhaltige Verbindung <sup>1</sup>	Auftauchgeschwindigkeit des Glases (mm/min)	Erhitzungsbedingung (°C/h)	Dicke der Beschichtung (µm)	Kontaktwinkel (Grad)	Transmissionsfaktor <sup>2</sup>	Haltbarkeit
I	A	12	200/2	0.04	100—110	82—85	Gut
Vergl.-probe	—	—	—	—	20	87	—

1: Benutzte fluorhaltige Verbindung:

A: N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl]-N-n-Propylperfluorooctyl-Sulfonamid (hergestellt durch Mitsubishi Material Co., Ltd.: MF-160)

2: Transmissionsfaktor für sichtbare Strahlung

#### Bezugszeichenliste

A: Mattierungswert[%], wobei gilt:

Mattierungswert = streuender Transmissionsfaktor/totaler Transmissionsfaktor

streuender Transmissionsfaktor =  $T_2/T_1 \cdot 100$

totaler Transmissionsfaktor =  $(T_4 - T_3 \cdot T_2/T_1)/T_1 \cdot 100$

$T_1$  = Anteil der einfallenden Strahlung

$T_2$  = Anteil der gesamten transmittierten Strahlung durch die Probe

$T_3$  = Anteil der von der Meßeinrichtung gestreuten Strahlung

$T_4$  = Anteil der von der Meßeinrichtung und der Probe gestreuten Strahlung

A1: Grenzwert des Mattierungswertes für normales Fensterglas

B: Konzentration der fluorhaltigen Verbindung [Gew.-%]

C: wasserabstoßende Wirkung

C1: Grenzwert der zur Verfügung stehenden wasserabstoßenden Wirkung

C2: wasserabstoßende Wirkung von normalem Glas

D: Transmissionsfaktor [%]

D1: gebräuchlicher Grenzwert

D2: Transmissionsfaktor normalen Glases

E: Geschwindigkeit, mit der das Glas herausgezogen wird (Auftauchgeschwindigkeit)

E1: zur Verfügung stehender Bereich

F: Kontaktwinkel [Grad]

G: Erhitzungstemperatur [°C]

K: prozentuale Abschirmrate ultravioletter Strahlung

L: Wellenlänge [nm]

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines wasserabstoßenden Fensterglases, bei dem
  - ein Glassubstrat in eine Mischung getaucht wird, die
  - ein Zirkoniumdioxid-Sol und
  - 0,2 bis 0,5 Gew.-% N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl]-N-n-Propylperfluorooctylsulfonamid enthält, 5
  - das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 50 mm/min aus der Mischung herausgezogen wird und
  - das beschichtete Substrat auf eine Temperatur von 200 bis 400°C erhitzt wird, um eine keramische Beschichtung zu erzielen. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein wäßriges Zirkoniumdioxid-Sol in einem organischen Lösungsmittel dispergiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mischung aus dem Zirkoniumdioxid-Sol und der fluorhaltigen Verbindung vor dem Beschichtungsschritt einem Alterungsschritt von 1 h bis 50 h unterworfen wird.
4. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellten wasserabstoßenden Fensterglases als 15 Fensterscheibe, Sonnendach oder Türspiegel für Kraftfahrzeuge oder als Lampe.

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -



FIG.3

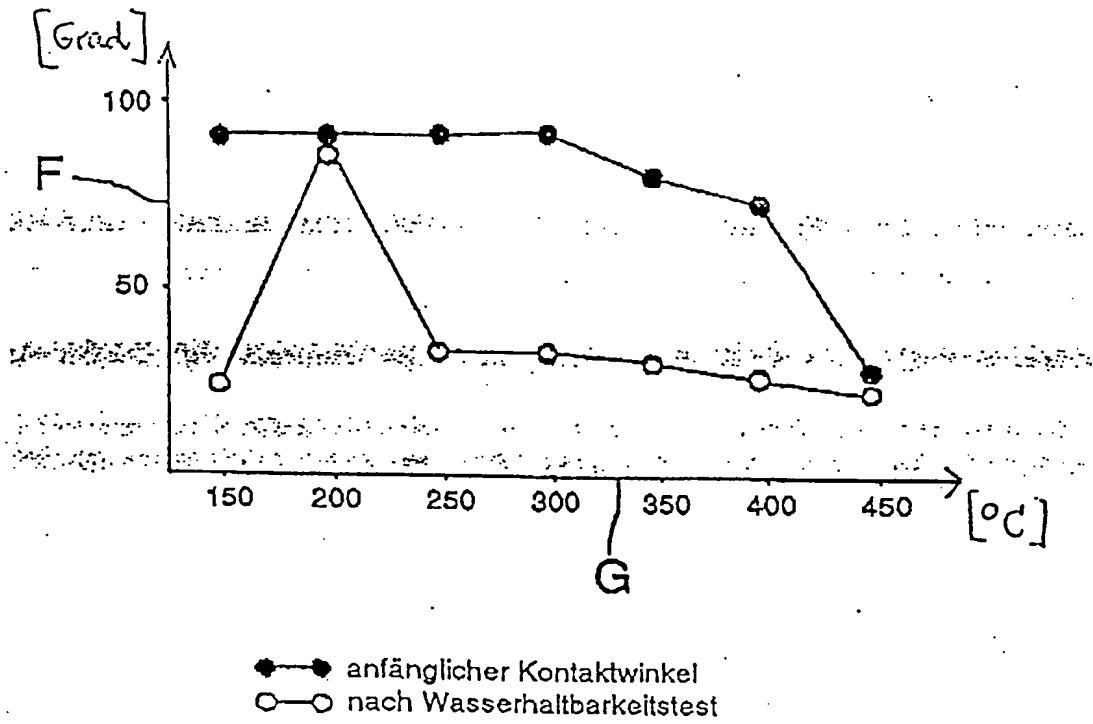


FIG. 1

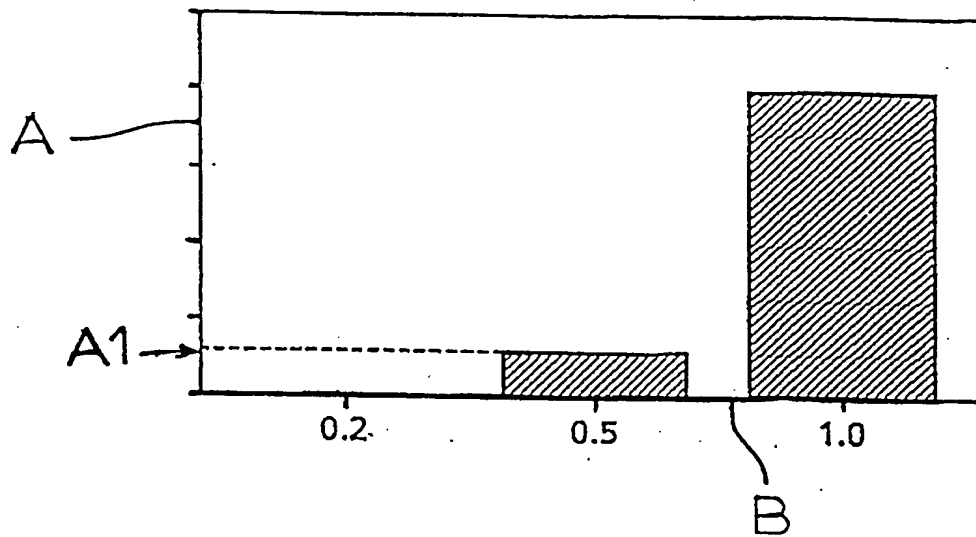


FIG. 2

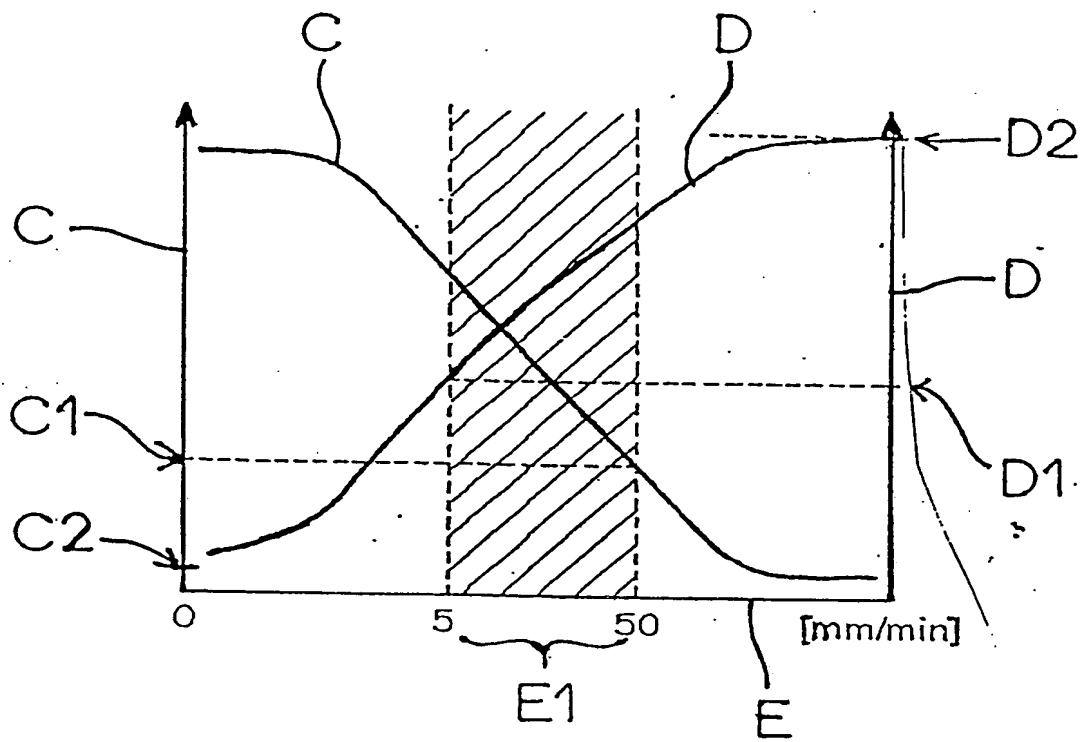


FIG. 4

